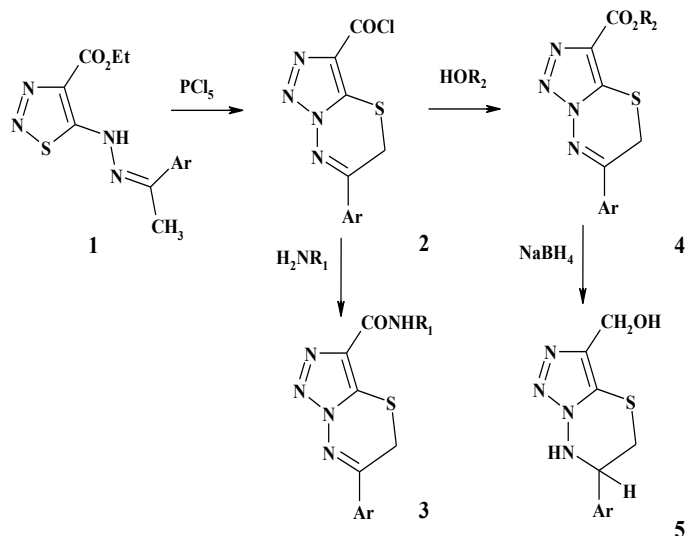


боковой цепи. Также происходит превращение сложноэфирной группы в хлорангидридную.



Выделенные хлорангидриды триазолотиадиазинов **2** устойчивы и были использованы нами для получения амидов **3**, эфиров **4**.

1,2,3-Триазоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазины, содержащие в положении 3 этоксикарбонильную функцию были восстановлены боргидридом натрия в ТГФ. При этом было отмечено, что в результате реакции образуются продукты **5**. То есть происходит восстановление сложноэфирной группы до гидроксиметиленовой и гидрирование тиадиазинового цикла.

Таким образом, нами был получен ряд труднодоступных другими способами производных 1,2,3-триазоло[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазина.

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С РАДИКАЛЬНЫМИ ИНТЕРМЕДИАТАМИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

*Газеева Д.Р., Галимов Д.И., Булгаков Р.Г.*

Институт нефтехимии и катализа РАН

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141

Главной проблемой при изучении ингибирующего действия фуллеренов [1] на процессы окисления является установление элементарной реакции, ответственной за этот эффект. Литературные

данные, касающиеся этой проблемы, весьма противоречивы [2] и связаны, в основном, с тем, что состав продуктов взаимодействия фуллеренов с радикальными интермедиатами окисления не исследовался. В связи с чем, главной целью данной работы явилось установление механизма ингибирования фуллереном  $C_{60}$  процесса окисления органических соединений путем идентификации методами ЯМР, ИК-, и масс-спектро스코пии продуктов взаимодействия фуллерена с ключевыми интермедиатами ( $R^\bullet$ ,  $RO_2^\bullet$ ) окисления углеводородов (на примере кумола).

По данным ВЭЖХ в процессе ингибированного окисления кумола (1 час) в присутствии фуллерена наблюдается уменьшение пика  $C_{60}$  (время удерживания  $t_{уд} = 10.6$  мин, конверсия  $C_{60} - 50\%$ ), а также появление новых пиков продуктов реакции **1** ( $t_{уд} = 4.7$  мин) и **2** ( $t_{уд} = 11.6$  мин). На основании анализа спектров ЯМР  $^{13}C$ , масс-спектров (MALDI TOF, S-matrix, RN) продукт **2** охарактеризован как эпоксид  $C_{60}O$ . Анализ **1** с использованием масс-спектрометрии с лазерной и электрической ионизацией успехом не увенчался. Однако, в условиях «мягкой» ионизации – электрораспылением (ESI), нами зафиксирован один пик с  $m/z$ : 1082, который соответствует молекулярному иону  $[(Ph(CH_3)_2COO)_2C_{60}H^+ + CH_3CN + H_2O]$ . Спектр ЯМР  $^{13}C$  образца **1** содержит сигнал при 84.38 м.д., который свидетельствует о наличии связанной пероксидной группы с каркасом фуллерена  $C_{60}$ . Кроме этого, образование пероксида фуллерена  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$  также подтверждают данные ИК-спектроскопии. Так, ИК-спектр твердого продукта **1** содержит полосы поглощения при 1152, 1103, 1075, 1030 и  $860\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $C-O-O$  и  $O-O$  соответственно. Образование эпоксида  $C_{60}$  **2** в ходе ингибированного фуллереном процесса окисления кумола можно связать с термическим распадом пероксида  $C_{60}(OOC(CH_3)_2Ph)_2$  путем отщепления группы  $Ph(CH_3)_2CO^\bullet$  от фуллеренильного радикала  $^\bullet C_{60}OOC(CH_3)_2Ph$ . Стоит отметить, что алкильные радикалы не присоединяются к фуллерену в условиях жидкофазного окисления углеводородов.

Таким образом, на основании спектрального анализа продуктов присоединения к фуллерену  $C_{60}$  радикальных интермедиатов, которые генерируются при инициированном окислении кумола, впервые показано, что ингибирование фуллереном  $C_{60}$  процессов жидкофазного окисления органических соединений осуществляется за счет присоединения к каркасу  $C_{60}$  пероксильных радикалов  $RO_2^\bullet$ .

1. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и

перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Ивановский государственный университет, 2008. 310с.

2. Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I. Radical scavenging efficiency of different fullerenes C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> and fullerene soot // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. P. 1183-1189.

### **СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНУЮ КРАТНУЮ СВЯЗЬ НА ВЕРХНЕМ ОБОДЕ**

*Галлямова А.С.<sup>(1)</sup>, Прохорова П.Е.<sup>(1)</sup>, Гуо Д.-Ш.<sup>(2)</sup>, Моржерин Ю.Ю.<sup>(1)</sup>*

<sup>(1)</sup>Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup>Нанкайский университет

300071, Китай, г.Тяньжинь, ул. Вейджин, д. 94

Каликсарены – это новый класс соединений, которые благодаря своей уникальной структуре способны образовывать комплексы с анионами, катионами и нейтральными молекулами. Эта особенность каликсаренов используется при создании на их основе чувствительных хемосенсоров. В последнее десятилетие все чаще ученые прививают каликсарен на полимерную подложку. Это делает их применение удобным и дает возможность использовать сенсор многократно.

Целью нашей работы является направленный синтез каликсаренов, в структуре которых будет содержаться и терминальная кратная связь, и комплексообразующая группа. Мы полагаем, что введение С=С связи на верхнем ободе способствует уменьшению стерических затруднений при полимеризации и, при этом, оставляет нетронутым нижний обод, что открывает широкие возможности для его функционализации.

На первой стадии нашего синтеза мы провели алкилирование детретбутированного каликсарена **1** аллилбромидом по стандартной методике. В качестве основания был использован карбонат калия, что позволило нам получить соединение **2** в конформации конус (это подтверждается характерным АВ сигналом для мостиковых СН<sub>2</sub> протонов на спектре <sup>1</sup>Н ЯМР). Далее мы синтезировали каликсарен **3**, используя перегруппировку Кляйзена. Такая реакция проходит при кипячении каликсарена в N,N-диметиланилине. Таким образом, был получен мономер, содержащий двойные связи на верхнем ободе. Для достижения конечной цели мы провели реакцию алкилирования